

**PATENT APPLICATION**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Yoshifumi IIDA et al.

Application No.: 09/987,413



# 3

Filed: November 14, 2001

Docket No.: 111115

For: TONER FOR DEVELOPING AN ELECTROSTATIC LATENT IMAGE,  
DEVELOPER, DEVELOPER UNIT, AND METHOD FOR FORMING AN IMAGE

**CLAIM FOR PRIORITY**

Director of the U.S. Patent and Trademark Office  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2001-119749 filed April 18, 2001.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

  X   is filed herewith.

           was filed on        in Parent Application No.        filed       .

           will be filed at a later date.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

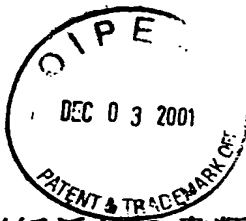
James A. Oliff  
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini  
Registration No. 30,411

JAO:TJP/zmc  
Date: December 3, 2001

**OLIFF & BERRIDGE, PLC**  
**P.O. Box 19928**  
**Alexandria, Virginia 22320**  
**Telephone: (703) 836-6400**

<p><b>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION</b> Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>
---



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 4月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-119749

出 願 人

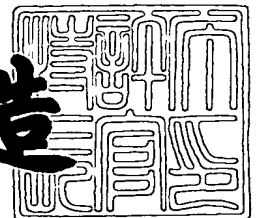
Applicant(s):

富士ゼロックス株式会社

2001年 9月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3087929

【書類名】 特許願

【整理番号】 FE00-01835

【提出日】 平成13年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 飯田 能史

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 金 石

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 市村 正則

【特許出願人】

    【識別番号】 000005496

    【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084995

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、静電荷像現像剤ユニット、画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂及び色材からなり、体積平均粒径が  $14\ \mu\text{m}$  以下であり、且つ結着樹脂に対する色材濃度が  $20\sim50\text{wt}\%$  である白色トナー粒子と、

BET 比表面積が  $40\sim250\text{m}^2/\text{g}$  である疎水性チタン酸化物微粒子を含む外添剤と、

を含有してなる静電荷像現像用トナーであり、

且つ前記静電荷像現像用トナーの帯電量の絶対値が  $20\sim50\ \mu\text{C}/\text{g}$  であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 少なくとも結着樹脂及び色材からなり、体積平均粒径が  $14\ \mu\text{m}$  以下であり、且つ結着樹脂に対する色材濃度が  $20\sim50\text{wt}\%$  である白色トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーと、

フッ素系樹脂を含む被覆樹脂で表面が被覆されたキャリアと、

を含有してなることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項 3】 複数の静電荷像現像剤を含み、多色画像を形成する静電荷像現像剤ユニットであって、

前記静電荷像現像剤の少なくとも一つが、請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤、又は、請求項 2 に記載の静電荷像現像剤であり、且つ前記静電荷像現像剤の少なくとも一つが、色材濃度が  $4\sim15\%$  の黒色トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤であることを特徴とする静電荷像現像剤ユニット。

【請求項 4】 複数の静電荷像現像剤を用いて多色画像を形成する画像形成方法であって、

静電潜像担持体表面を帯電する帯電工程と、

前記静電潜像担持体表面を露光し静電潜像を形成する露光工程と、

請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤、又は、請求項

2に記載の静電荷像現像剤を用いて静電潜像を現像して白色トナー像を形成する現像工程と、

前記白色トナー像を転写体上に転写する転写工程と、

色材濃度が4～15%の黒色トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤を用いて静電潜像を現像して黒色トナー像を形成する現像工程と、

前記黒色トナー像を転写体上に転写する転写工程と、

を有することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法等を用いた印刷用途用の静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、静電荷像現像剤ユニット、画像形成方法。

【0002】

【従来の技術】

静電潜像を経て画像情報を可視化する電子写真法は、現在さまざまな分野で利用されており、米国特許第2297691号、同第2357809号の各明細書等に記載されているように公知である。前記電子写真法は、一般には、帯電・露光工程において、感光体上に静電潜像を形成し、現像工程においてトナーを含む現像剤を用いて該静電潜像を現像してトナー像を形成し、転写工程において該トナー像を紙、シート等の転写材上に転写し、定着工程において、熱、溶剤、圧力等を利用して該トナー像を転写材上に定着し、永久画像を得る方法である。

【0003】

近年電子写真は、マゼンタ、サイアン、イエロートナーに黒トナーを加えたいわゆるフルカラー機が一般的である。また最近ではプリンターや複写機用途以外にも幅広く電子写真法が使用され始め、特に印刷機に近い用途が切望されている。しかし、いわゆるフルカラー機は一般オフィス向けののため印刷用途、例えばチラシ広告・本・雑誌等の紙記録媒体から家電・自動車等の紙以外記録媒体の表示板までありとあらゆる印刷物には対応できない。特に色に関して印刷は特殊色も多く、特に白色や高濃度赤色は要求が多いがフルカラー機では出せない色である

。また一般的に印刷は高濃度・高隠蔽性が要求されるが現在のフルカラー機では対応できないのが現状である。

## 【 0 0 0 4 】

上記要求を達成するには特殊色に対応する色材を使用し、色材濃度を高くすれば高濃度・高隠蔽性は獲得できる。例えば白色トナーにおいては酸化チタンに代表される白色色材を使用するのが一般的であるが高濃度・高隠蔽性を獲得するには従来のトナー色材濃度よりもかなり多く入れなければならない。しかし酸化チタンを大量に入れてしまうと帯電性の低下、キャリアへの付着、トナー導電性増加によるかぶりが発生するなどの不具合が発生する。赤色トナー、黒色トナーに関しても同様の傾向にある。

## 【 0 0 0 5 】

次に現像剤の現像方法としては、米国特許第 2 6 1 8 5 5 2 号記載のカースケード現像法、同第 2 8 7 4 0 6 3 号記載の磁気ブラシ法、同第 2 8 9 5 8 4 7 号記載のタッチダウン法その他、現像剤担持体と感光体の間にバイアス電界を印加し現像を行うジャンピングブラシ現像法等がある。その中でも、キャリアとトナーを混合してなる、所謂二成分現像剤の代表的な方法として、磁気ブラシ法があげられる。この方法は、キャリアに鋼、フェライト等の磁性を有する粒子を用い、トナーと磁性キャリアとからなる現像剤を磁石で担持させ、その磁石の磁界により現像剤をブラシ状に形成させる。ついで、該磁気ブラシが感光体上の静電潜像と接触することによって、ブラシ中のトナーがその潜像の電荷量の大きさに応じて引き付けられ、現像されると言うものである。前記キャリアとしては表面に被覆膜を有する被覆キャリアと、表面に被覆膜を有しない非被覆キャリアとに大別されるが、現像剤の寿命等を考慮した場合には、被覆キャリアの方が優れていことから、種々の被覆キャリアが開発され、実用化されている。前記被覆キャリアの特性としては、前記トナーに適当な帯電性（電荷量や電荷分布）を付与し得ること、その適切な帯電性を長期にわたって維持し得ること等が少なくとも要求される。そこで、前記トナーの帯電性を変化させず、耐衝撃性、耐摩擦性に優れ、湿度や温度等の環境変化に対して安定な各種の被覆キャリアが提案されている。例えば、特開昭 6 1 - 8 0 1 6 1 号公報、同 6 1 - 8 0 1 6 2 号公報、同 6 1 -

80163号公報には含窒素フッ素化アルキル（メタ）アクリレートとビニル系モノマーとの共重合体や、フッ素化アルキル（メタ）アクリレートと含窒素ビニル系モノマーとの共重合体をキャリア芯材表面に被覆することにより、比較的長寿命の被覆キャリアを得ることが記載されている。また、特開平1-18150号公報等にはポリアミド樹脂を、同2-79862号公報にはメラミン樹脂を、それぞれキャリア芯材の表面に被覆し、硬化して、比較的固い被覆膜を有する被覆キャリアを得ることが記載されている。

【0006】

しかしながら、これらのキャリアの場合、前記トナー成分によるキャリア表面への汚染（インパクション）が防止しきれないと言う問題がある。

前記インパクションを防止するためには、例えば、特開昭60-186844号公報等に記載されているようなシリコン樹脂や、特開昭64-13560号公報に記載されているフッ素系樹脂のような表面エネルギーの小さい樹脂を用いてキャリアの被覆膜を形成することも考えられている。しかし、このようなキャリアにおいて、前記シリコン樹脂やフッ素系樹脂は、キャリア表面近傍には比較的多く存在するものの、被覆層の厚さ方向にはわずかにしか存在しないので、このキャリアの場合、長期間使用すると被覆膜の摩耗により、樹脂の効果が徐々に失われ、逆に徐々に前記インパクションが生じてくる問題がある。また、このような現像剤を用いて、連続複写を行う場合、初期的には濃度再現性や画質の優れた画像が得られるものの、数万枚複写した後では、画像濃度が低下し、階調性や粒状性が乏しくなる。特に前述した高濃度を得るために色材濃度を上げたトナー、中でも白色トナーのように酸化チタン大量に使用した場合キャリア表面への汚染（インパクション）による画質劣化は免れないものであった。

【0007】

一方、複写機内でのプロセス適合性を持たせるためには、流動性、耐ケーキング性、定着性、帯電性、クリーニング性等にトナーが優れていることが必要である。そこで、近時、良好な流動性、耐ケーキング性、帯電維持性、環境安定性等を付与し得る付加価値の高い添加剤をトナーに外添させることが提案されている。例えば、シリカ、酸化チタン等の無機酸化物をトナーに外添することが提案さ



れている。

【0008】

前記シリカは、耐ケーキング性や流動性付与能には優れているものの、コア本来の強い負帯電性に起因して、帯電の環境依存性が大きいという欠点がある。このため、前記シリカの表面に疎水化処理を行うことが種々提案されている（特開昭46-5782号公報、特開昭48-47345号公報、特開昭48-47346号公報、特開昭64-73354号公報、特開平1-237561号公報等）。しかし、従来においては、前記シリカの耐ケーキング性、流動性等に悪影響を及ぼさずに帯電の環境依存性を改善することは十分には達成されていない。

前記酸化チタンは、トナーに外添すると帯電レベルが低くなり、また、同じコアでも表面疎水化処理剤によって帯電レベル、環境依存性の制御が容易な反面、疎水化処理後の凝集性等に問題があり、疎水化処理量が限られてしまうため、帯電レベルもある一定以上に下げることが困難である。前記酸化チタンは、一般に、イルメナイト鉱石を用いた硫酸法（湿式法）で得られた $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を精製し、加熱焼成することにより生成される。このような製法により得られた酸化チタン中には、脱水縮合の結果として生じる凝集粒子も当然存在している。しかし、既存の技術でこのような凝集粒子を再分散させることは容易ではない。結晶型酸化チタン（ルチル：比重4.2、アナターゼ：比重3.9）を微粉末として取り出すと、2次凝集、3次凝集を形成しており、トナーの流動性向上効果がシリカに比べ著しく劣る。特に、近年市場の高画質要求に伴って、トナーの小径化が進む傾向にあるが、トナーを小径化することによって粒子間付着力が増大するため、更にトナーの流動性が悪化し、酸化チタンの流動性付与能は一層乏しくなる。

【0009】

そこで、流動性向上と帯電の環境依存性とを両立させる目的で、表面疎水化処理を行った疎水性酸化チタンと疎水性シリカとを併用してトナーに外添することが提案されている（特開昭60-136755号公報等）。しかしながら、攪拌等のストレスによりシリカ及び酸化チタンのいずれか一方の特長が現れ易く、長期間にわたって互いの欠点を補填し合うのは困難であるという問題がある。例え

ば、前記疎水性酸化チタンは、トナーの帯電特性と流動性とを初期的に向上させ得るものの、攪拌によるトナーとキャリアとの衝突、又は、トナーとブレード及びスリーブとの摺擦によりカップリング剤が表面から剥がれてしまい、トナーの帯電特性が大きく変化してしまう。これは、前記疎水性酸化チタンの場合、前記カップリング剤に対する酸化チタンコア表面の反応性が弱く、前記カップリング剤との結合がシリカの場合に比べて非常に弱いことに起因するものと推察される。また、これらの外添剤のトナー表面への埋め込みにより粉体流動性が悪化する上、これらの外添剤のキャリア表面への汚染（スペント）が生じてしまう等の問題がある。

## 【0010】

一方、疎水性アモルファス酸化チタンをトナーに外添することが提案されている（特開平5-204183号公報、特開平5-72797号公報等）。しかし、この場合、アモルファス酸化チタンと感光体との付着力が強いため、クリーニング時に感光体上に傷を付けたリ、画像上の白抜けの原因になる等の問題がある。

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の第一目的は、高濃度、高い隠蔽性を有しつつ、画像欠陥が生じ難い静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、静電荷像現像剤ユニット、及び画像形成方法を提供することである。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、本発明は、

<1>少なくとも結着樹脂及び色材からなり、体積平均粒径が $14\mu\text{m}$ 以下であり、且つ結着樹脂に対する色材濃度が $20\sim 50\text{wt}\%$ である白色トナー粒子と、

BET比表面積が $40\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性チタン酸化物微粒子を含む外添剤と、

を含有してなる静電荷像現像用トナーであり、

且つ前記静電荷像現像用トナーの帯電量の絶対値が  $20 \sim 50 \mu\text{C/g}$  であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0013】

<2>少なくとも結着樹脂及び色材からなり、体積平均粒径が  $14 \mu\text{m}$  以下であり、且つ結着樹脂に対する色材濃度が  $20 \sim 50 \text{wt}\%$  である白色トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーと、

芯材表面がフッ素系樹脂を含む被覆樹脂で被覆されたキャリアと、

を含有してなることを特徴とする静電荷像現像剤である。

【0014】

<3>複数の静電荷像現像剤を含み、多色画像を形成する静電荷像現像剤ユニットであって、

前記静電荷像現像剤の少なくとも一つが、前記<1>に記載の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤、又は、前記<2>に記載の静電荷像現像剤であり、且つ前記静電荷像現像剤の少なくとも一つが、色材濃度が  $4 \sim 15\%$  の黒色トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤であることを特徴とする静電荷像現像剤ユニットである。

【0015】

<4>複数の静電荷像現像剤を用いて多色画像を形成する画像形成方法であって、

静電潜像担持体表面を帯電する帯電工程と、

前記静電潜像担持体表面を露光し静電潜像を形成する露光工程と、

前記<1>に記載の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤、又は、前記<2>に記載の静電荷像現像剤を用いて静電潜像を現像して白色トナー像を形成する現像工程と、

前記白色トナー像を転写体上に転写する転写工程と、

色材濃度が  $4 \sim 15\%$  の黒色トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤を用いて静電潜像を現像して黒色トナー像を形成する現像工程と、

前記黒色トナー像を転写体上に転写する転写工程と、

を有することを特徴とする画像形成方法である。

【0016】

上記<1>～<4>に記載の発明において、色材は酸化チタンであることが好ましい。

疎水性チタン酸化物粒子は、 $TiO(OH)_2$ とシラン化合物との反応により得られるものであることが好ましい。

疎水性チタン酸化物粒子の比重は、2.8～3.8であることが好ましい。

静電荷像現像剤の帯電量の絶対値は、 $20 \sim 50 \mu C/g$ であることが好ましい。

芯材の電気抵抗値は、 $1 \times 10^{7.5} \sim 1 \times 10^{9.5} \Omega$ であることが好ましい。

被覆樹脂は、に樹脂粒子及び／又は導電性粒子が分散されてなることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂及び色材からなり、体積平均粒径が $14 \mu m$ 以下であり、結着樹脂に対する色材濃度が $20 \sim 50 wt\%$ の白色トナー粒子と、BET比表面積が $40 \sim 250 m^2/g$ である疎水性チタン酸化物微粒子を含む外添剤と、を含有してなり、且つ静電荷像現像用トナーの帯電量の絶対値が $20 \sim 50 \mu C/g$ である。本発明の静電荷像現像用トナーは、上記白色トナー粒子と、外添剤として上記疎水性チタン酸化物微粒子とを用い、且つトナー全体の帯電量の絶対値が $20 \sim 50 \mu C/g$ であるので、比較的高い色材濃度を有しても、トナー粒子流動性改善、帯電の環境依存性、耐キャリア汚染性を向上させることができる。このため、高濃度、高い隠蔽性を有しつつ、画像欠陥が生じ難い。

【0018】

白色トナー粒子は、少なくとも結着樹脂及び色材からなり、色材として顔料が好適に用いられる。このような顔料としては、例えば酸化チタン、亜鉛華、アンチモン白、硫化亜鉛、酸化ケイ素等が挙げられるが、帯電性と隠蔽性の両立できるという観点から酸化チタンが好ましい。この酸化チタンは、硫酸法、塩素法等

のいずれの製造方法により得ることができ、またアナターゼ型、ルチル型、またはブルカイト型等のいずれの結晶構造も使用できる。

色材濃度は、20～50wt%であるが、より好ましくは30～45wt%である。色材濃度が20wt%未満の場合、濃度が得られないと共に、隠蔽性がなく下地（紙、OHP、その他記録媒体等）の色が透けて見えてしまう不具合がでる。一方、色材濃度が50wt%を超えると帯電性の低下、色材がキャリアへ付着する等の不具合が生じる。

#### 【0019】

一方、結着樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン等の単独重合体又は共重合体等が挙げられる。これらの中でも特に代表的な結着樹脂としては、例えばポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリスチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン等が挙げられる。

#### 【0020】

白色トナー粒子は、その体積平均粒径が $14\mu\text{m}$ 以下であるが、より好ましくは $5\sim 12\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $6\sim 10\mu\text{m}$ である。この体積平均粒径が $14\mu\text{m}$ を超えると、良好な帯電性（電荷量や電荷分布）や、その適切な帯電性を長期にわたって維持し得ることができなくなり、微細なドットの再現性、階調性、粒状性の改善効果が乏しくなる。一方、体積平均粒径が $5\mu\text{m}$ 未満では、トナーの流動性が悪化するばかりでなく、キャリアから十分な帯電能を付与されにくくなるため、背景部へのカブリが生じたり、濃度再現性が低下しやすくな

ることがある。

#### 【0021】

白色トナー粒子において、その粒度分布は、 $4\mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子が全トナー粒子数の6～25個数%であることが好ましく、より好ましくは、6～16個数%である。 $4\mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子が6個数%未満であると、微細なドット再現性や粒状性に寄与する粒子が少なく、有効な粒子径であるがゆえに選択的に消費されるため、繰り返し複写を行うと現像に寄与しにくい粒子径のトナーが現像機中へ滞留してしまうため、次第に画質が悪化する。一方、25個数%を越えると、トナーの流動性が悪化するため、現像剤の搬送性が低下し、現像性に悪影響を及ぼす懸念がある。

一方、 $16\mu\text{m}$ 以上の粒径のトナー粒子が1.0体積%以下であることが好ましい。1.0体積%より大きいと細線再現性や階調性に悪影響を及ぼすだけでなく、転写時、 $16\mu\text{m}$ 以上の粗粉トナーがトナー層中に介在することによって、感光体と転写体の静電的付着状態を妨げる働きをするため、転写効率の低下、ひいては画質の低下を招く恐れがある。

白色トナー粒子がこのような粒度分布を有することによって、写真や絵画、パンフレット等の画像面積の大きく、濃度階調がある原稿の繰り返し複写においても微細な潜像のドットに対して、忠実な再現性が期待できる。

#### 【0022】

白色トナー粒子には、必要に応じて帯電制御剤、オフセット防止剤等、公知のその他の成分を含むことができる。その際、色調に影響を与えない無色又は淡色の成分が好ましい。帯電制御剤としては、公知のものを使用することができるが、アゾ系金属錯体、サリチル酸もしくはアルキルサリチル酸の金属錯体もしくは金属塩を用いることが好ましい。オフセット防止剤としては、低分子量プロピレン、低分子量ポリエチレン、ワックス等が挙げられる。

#### 【0023】

本発明の静電荷像現像用トナーは、外添剤としてBET比表面積が $40\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性チタン酸化物微粒子を含有してなるが、このBET比表面積は、好ましくは $80\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積が $250\text{m}^2/\text{g}$

gより大きいと流動性改善には効果があるものの、トナー粒子上での付着状態を制御しにくくなると同時に、トナー粒子表面へ埋まり込みやすいため、トナー粒子が劣化したり、帯電性が低下する。また、比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、流動性付与能が不十分であるばかりではなく、感光体（潜像担持体）表面へのフィルミングや傷を誘発する。

## 【0024】

疎水性チタン酸化物微粒子としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{TiO}_2)_n$ 等のチタン酸酸化物粒子を疎水化处理したものが挙げられる。また、外添剤としては、疎水性チタン酸化物微粒子以外に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 等の無機酸化物粒子を併用することができる。

## 【0025】

疎水化处理は、疎水化处理剤に無機酸化物を浸漬等することにより行うことができる。

疎水化处理剤としては特に制限はないが、例えば、シランカップリング剤、シリコーンオイル、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。これらは、一種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でもシランカップリング剤が好適に挙げられる。シランカップリング剤としては、例えばクロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれかのタイプを使用することも可能である。具体的にはメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N，O-（ビストリメチルシリル）アセトアミド、N，N-（トリメチルシリル）ウレア、tert-ブチルジメチルクロロシラン

、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

疎水化処理剤の量としては、前記無機酸化物微粒子の種類等により異なり一概に規定することはできないが、通常無機酸化物微粒子100重量部に対して、5～50重量部程度であることが好適である。

#### 【0026】

疎水性酸化チタン微粒子の比重としては、2.8～3.8が好ましく、3.0～3.6がより好ましい。疎水性酸化チタン微粒子の比重が前記数値範囲内にあると、帯電の環境依存性改善、流動性向上において、従来の酸化チタンに比べて比重が小さいため、同様の効果を得るのに必要な添加量をより少なくでき、カラートナーの透明性を損なうことなく他の諸特性を両立することができるようになる点で有利である。

一方、疎水性酸化チタン微粒子の比重が2.8未満であると、疎水化処理剤（例えばシラン化合物）を過剰に添加する必要があり、これにより疎水化処理剤同士の反応が一部で発生し、凝集体を形成し易く、所望の流動性が得られない。疎水性酸化チタン微粒子の比重が3.8を越えると、ブレンド時にトナー表面に分散しにくく、また均一に分散したとしても現像工程におけるストレスにより、トナー凸部の疎水性酸化チタン微粒子が凹部に移り、所望の流動性、帯電性を低下させ、又は凸部の疎水性酸化チタン微粒子が遊離し易く、2成分系現像剤において、遊離した疎水性酸化チタン微粒子がキャリア表面に移行して、キャリアの体積固有抵抗値を大きく変化させ、長期間安定して優れた画質を得ることができなくなる場合がある。

#### 【0027】

疎水性チタン酸化物微粒子としては、特に $\text{TiO}(\text{OH})_2$ とシラン化合物とを反応させて得られるものが、焼成して疎水化処理させるものに比べて、シラン

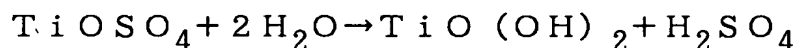
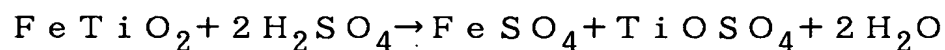


化合物の量を多く用いることができ、その結果として比重が小さくなるので好ましい。また、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ とシラン化合物とを反応させると、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の加水分解時に前記シラン化合物を反応させることができ、その結果、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ から生じる酸化チタンが一次粒子の状態でシラン化合物にて表面処理され、凝集のない一次粒子状態の疎水性酸化チタン微粒子を得ることができ、流動性、耐ケーキング性に優れ、かつカラートナーに要求される透明性に優れたカラー画像を提供することが可能となる点で有利である。

#### 【0028】

ここで、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ とシラン化合物とを反応させて得られる疎水性チタン酸化物微粒子は、例えば以下に示すようにして作製することができる。

まず、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を下記式に示されるイルメナイト鉱石を用いた硫酸法（湿式）により作製する。



次に作製した $\text{TiO}(\text{OH})_2$ に、好ましくは $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の水分散物にシラン化合物を添加し、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ におけるOH基の一部又は全部を疎水化処理した後、この反応生成物をろ過し、洗浄し、乾燥し、粉碎することにより得ることができる。

シラン化合物としては、特に制限はなく、上述のシラン化合物、即ち、上述のシランカップリング剤、シリコンオイル、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤などが挙げられ、これらの中でも前記シランカップリング剤が好ましい。

シラン化合物の使用量としては、通常、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 100重量部に対して、2～50重量部程度が好ましく、5～20重量部程度がより好ましい。なお、この反応において、前記シラン化合物の種類や処理量等を適宜選択することにより、疎水性酸化チタン微粒子の比重、負帯電性等の微調整を行うことができる。即ち、シラン化合物の処理量を多くすると、比重が小さく帯電付与能力の高い疎水性酸化チタン微粒子が得られ、一方、シラン化合物の処理量を少なくすると、比重が大きく帯電付与能力の低い疎水性酸化チタン微粒子が得られる。

## 【0029】

本発明の静電荷像現像用トナーは、その帯電量の絶対値が $20 \sim 50 \mu\text{C}/\text{g}$ であるが、好ましくは $25 \sim 45 \mu\text{C}/\text{g}$ 、より好ましくは $27 \sim 40 \mu\text{C}/\text{g}$ である。この帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C}/\text{g}$ 未満であると、背景部のカブリ、画像白抜け、キャリアの飛散等が発生する。一方、 $50 \mu\text{C}/\text{g}$ を超えると、現像不良による画像濃度低下が発生する。この帯電量は、例えば、上述の疎水性チタン微粒子の添加量を増加減することや、帯電制御剤を内添すること等により適宜調整することができる。

## 【0030】

以上、説明した本発明の静電荷像現像用トナーは、上記構成であれば、作製方法は特に制限はなく、従来公知の方法に従って適宜作製することができる。

## 【0031】

## (静電荷像現像剤)

本発明の静電荷像現像剤は、少なくとも結着樹脂及び色材からなり、体積平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であり、且つ結着樹脂に対する色材濃度が $20 \sim 50 \text{wt}\%$ である白色トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーと、フッ素系樹脂を含む被覆樹脂で表面が被覆されたキャリアと、を含有してなる。フッ素系樹脂を含む被覆樹脂で表面が被覆されたキャリアは、表面エネルギーの小さい表面を有するので、比較的色材濃度が高いトナー粒子を含む上記静電荷像現像用トナーに対してもインパクションを防ぐことができる。このため、高い隠蔽性を有しつつ、画像欠陥が生じ難い。

## 【0032】

静電荷像現像用トナーは、上記構成とする以外は、上記本発明の静電荷像現像用トナーであり、その好ましい形態も同様である。

## 【0033】

キャリアは、フッ素系樹脂を含む被覆樹脂で表面が被覆された芯材からなるが、該芯材は、その電気抵抗が $1 \times 10^{7.5} \sim 1 \times 10^{9.5} \Omega$ であることが好ましい。この電気抵抗が $1 \times 10^{7.5}$ 未満であると、繰り返し複写によって、現像剤中のトナー濃度が減少した際に、キャリアへ電荷が注入し、キャリア自体が現像さ

れてしまう虞がある。一方、電気抵抗が  $1 \times 10^{9.5} \Omega$  より大きくなると、際立ったエッジ効果や擬似輪郭等の画質に悪影響を及ぼす虞がある。

芯材は、上記条件を満足すれば、特に制限はないが例えば、鉄、鋼、ニッケル、コバルト等の磁性金属、これらとマンガン、クロム、希土類等との合金、及びフェライト、マグネタイト等の磁性酸化物等が挙げられる。これらの中でも芯材表面性、芯材抵抗の観点から好ましくはフェライト、特にマンガン、リチウム、ストロンチウム、マグネシウム等との合金が好ましい。

#### 【 0 0 3 4 】

ここで、芯材の電気抵抗は、電気抵抗測定装置として例えば SM 8 2 1 0 型スーパーメガオームメーター（東亜電波工業製）を用いて、温度  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $60 \pm 5\% \text{RH}$  の条件下で以下に示す測定手順にて測定することができる。

まず、試料を電子天秤で  $200 \text{ mg}$  精秤し、測定環境条件下で 1 時間以上シーズニングする。メガオームメーターの電源を入れてから 30 分以上放電した後、装置の校正を行い、測定準備を完了させる。次に、試料を、ギャップが  $6.5 \text{ mm}$  の測定用電極の間に挟み入れ、その電極の左右に磁力  $1500$  ガウスのマグネットを装着する。マグネットを装着したら上下に 5 回移動させ、試料が電極の間で偏りのないようにする。メガオームメーターの *v o l t a g e* が  $1000 \text{ V}$ 、*r a n g e* が CAL である事を確認した後、電極と測定端子を接続する。充放電スイッチを *d i s c h a r g e* にし、5 秒間充電させた後、MEASURE にする。CAL から針が適正な目盛りになるように *r a n g e* を選択し、MEASURE 後 10 秒後の値を読み取る。この読み値の常用対数 (*l o g*) の値を試料の抵抗値とする。

#### 【 0 0 3 5 】

キャリアにおいて、被覆樹脂に少なくとも含まれるフッ素系樹脂は、目的に応じて適宜選択することができるが、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素系樹脂等のそれ自体の公知の樹脂が挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 3 6 】

キャリアにおいて、被覆樹脂により被覆される被覆膜には、樹脂粒子及び／または導電性粒子が少なくとも分散されてなることが好ましい。被覆膜に樹脂粒子が分散されている場合、その厚み方向及びキャリア表面の接線方向に、均一に分散しているため、キャリアを長期間使用して被覆膜が摩耗したとしても、常に未使用時と同様な表面形成を保持でき、トナーに対し、良好な帯電付与能力を長期間にわたって、維持することができる。又、被覆膜に導電性粒子が分散されている場合、その厚み方向及びキャリア表面の接線方向に、導電性粒子が均一に分散しているため該キャリアを長期間使用して該被覆膜が摩耗したとしても、常に未使用時と同様な表面形成を保持でき、キャリア劣化を長期間防止することができる。なお、被覆膜に樹脂粒子と導電性粒子とが分散されている場合、上述の効果を同時に奏する事ができる。

## 【0037】

樹脂粒子としては、例えば、熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子等が挙げられる。これらの中でも、比較的硬度を上げることが容易な観点から熱硬化性樹脂が好ましく、トナーに負帯電性を付与する観点からは、N原子を含有する含窒素樹脂による樹脂粒子が好ましい。なお、これらの樹脂粒子は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。樹脂粒子の平均粒径としては、例えば、0.1～2  $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、より好ましくは0.2～1  $\mu\text{m}$ である。前記樹脂粒子の平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満であると、被覆膜における樹脂粒子の分散性が非常に悪く、一方、2  $\mu\text{m}$ を越えると被覆膜から樹脂粒子の脱落が生じ易く、本来の効果を発揮しなくなることがある。

導電性粒子としては、金、銀、銅等の金属粒子、カーボンブラック粒子、酸化チタン、酸化亜鉛等の半導電性酸化物粒子、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム粉末等の表面を酸化スズ、カーボンブラック、金属等で覆った粒子などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、製造安定性、コスト、導電性等の良好な点で、カーボンブラック粒子が好ましい。前記カーボンブラックの種類としては、特に制限はないが、DBP吸油量が50～250 ml/100 g程度であるカーボンブラックが製造安定性に優れて好ましい。

## 【0038】

キャリアにおいて、具体的に芯材（キャリア芯材）表面に被覆樹脂により被覆膜させる方法としては、被覆樹脂を含む被覆膜形成用液に浸漬する浸漬法、被覆膜形成用液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆膜形成用液とを混合し、溶剤を除去するニードーコーター法等が挙げられる。これらの中でも、本発明において、ニードーコーター法が好ましい。

被覆膜形成用液に用いる溶剤としては、被覆樹脂のみを溶解することが可能なものであれば、特に制限はなく、それ自体公知の溶剤の中から選択することができ、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類などが挙げられる。

## 【0039】

本発明の静電荷像現像剤は、その帯電量の絶対値が $20 \sim 50 \mu\text{C}/\text{g}$ であることが好ましく、より好ましくは $25 \sim 45 \mu\text{C}/\text{g}$ 、さらに好ましくは $27 \sim 40 \mu\text{C}/\text{g}$ である。この帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C}/\text{g}$ 未満であると、背景部のカブリ、画像白抜け、キャリアの飛散等が発生することがある。一方、 $50 \mu\text{C}/\text{g}$ を超えると、現像不良による画像濃度低下が発生することがある。この帯電量は、例えば、キャリアの被覆樹脂量、架橋メラミン樹脂微粒子量、被覆樹脂中のフッ素量等により適宜調整することができる。

## 【0040】

本発明の静電荷像現像剤は、上述の特定なキャリアと特定のトナーと混合することにより作製することができるが、この作製方法は特に制限はなく、従来公知の方法に従って適宜行われる。

## 【0041】

（静電荷像現像剤ユニット）

本発明の静電荷像現像剤ユニットは、複数の静電荷像現像剤を含み、多色画像を形成する静電荷像現像剤ユニットであって、静電荷像現像剤の少なくとも一つが、前記本発明の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤、又は、前記本発

明の静電荷像現像剤であり、且つ静電荷像現像剤の少なくとも一つが、色材濃度が4～15%の黒色トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤である。本発明の静電荷像現像剤ユニットは、白色トナー像を形成する現像剤として前記本発明の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤又は前記本発明の静電荷像現像剤を用いるので、黒色トナー像を形成する現像剤として特定の色材濃度を有する静電荷像現像剤を用いる、例えば、背景部に黒色トナー像を形成した後、その上に白色トナー像を形成する場合でも、高濃度、高い隠蔽性を有しつつ、画像欠陥が生じ難い画像を得ることができる。

## 【0042】

本発明の静電荷像現像剤ユニットにおいて、黒色トナー粒子に含まれる色材としては、カーボンブラックが好ましい。他の色材として例えば磁性粉などが挙げられるが磁性粉を2成分現像方式で用いた場合、現像剤抵抗が下りキャリア飛散による白抜け等の不具合がでることがある。

また色材濃度としては4～15%であるが、好ましくは5～12%である。この色材濃度が4%未満であると良好な画像濃度が得られないと共に、隠蔽性が得られなく、下地の色が透けてしまう等の不具合が生じるこがある。一方、15%を超えると、帯電性の低下、色材のキャリアへの付着、さらには現像剤抵抗が低下してしまい、キャリア自体が現像されてしまい白抜けなどの画像欠陥（キャリア飛散による）が生じる場合がある。

## 【0043】

本発明の静電荷像現像剤ユニットは、複数の静電荷像現像剤を含むが、通常、各色の静電荷像現像剤を、それぞれ含む現像装置から構成されるものである。この現像装置としては、特に制限はなく、現像剤をブラシ、ローラ等を用い接触あるいは非接触させて現像する公知のものを使用することができる。

## 【0044】

## （画像形成方法）

本発明の画像形成方法は、複数の静電荷像現像剤を用いて多色画像を形成する画像形成方法であり、静電潜像担持体表面を帯電する帯電工程と、前記静電潜像担持体表面を露光し静電潜像を形成する露光工程と、請求項1に記載の静電荷像

現像用トナーを含む静電荷像現像剤、又は、請求項2に記載の静電荷像現像剤を用いて静電潜像を現像して白色トナー像を形成する現像工程と、前記白色トナー像を転写体上に転写する転写工程と、色材濃度が4～15%の黒色トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤を用いて静電潜像を現像して黒色トナー像を形成する現像工程と、前記黒色トナー像を転写体上に転写する転写工程と、を有する。

本発明の画像形成方法は、白色トナー像を形成する現像剤として前記本発明の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤又は前記本発明の静電荷像現像剤を用いるので、黒色トナー像を形成する現像剤として特定の色材濃度を有する静電荷像現像剤を用いる、例えば、背景部に黒色トナー像を形成した後、その上に白色トナー像を形成する場合でも、高濃度、高い隠蔽性を有しつつ、画像欠陥が生じ難い画像を得ることができる。

なお、これら各工程は特に制限はなく従来公知と同様に行うことができる。黒色トナーについては、本発明の静電荷像現像剤ユニットと同様である。

#### 【0045】

#### 【実施例】

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。なお、以下、特に断りがない限り、「部」は全て「重量部」を意味する。

#### 【0046】

ー トナー粒子Aの作製ー

・ ポリエステル樹脂 . . . . . 100部

(テレフタル酸/ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/シクロヘキサジメタノールの縮重合による線状ポリエステル)

・ 酸化チタン (CR60:石原産業) . . . . . 35部

#### 【0047】

上記各成分をヘンシェルミキサーで充分予備混合を行い、2軸型ロールミルにより熔融混練し、冷却後ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに風力式分級機で2回分級を行い、平均体積粒径8.0 $\mu$ m、色材濃度35wt%の白色トナー

粒子Aを作製した。

【 0 0 4 8 】

— トナー粒子Bの作製 —

酸化チタンの量を15部に変えた以外は、トナー粒子Aと同様の処方で、平均体積粒径 $8.0\mu\text{m}$ 、色材濃度15wt%の白色トナー粒子Bを作製した。

【 0 0 4 9 】

— トナー粒子Cの作製 —

酸化チタンの量を60部に変えた以外は、トナー粒子Aと同様の処方で、平均体積粒径 $8.0\mu\text{m}$ 、色材濃度60wt%の白色トナー粒子Cを作製した。

【 0 0 5 0 】

— トナー粒子Dの作製 —

酸化チタンをカーボンブラック8部に代えた以外は、トナー粒子Aと同様の処方で、平均体積粒径 $8.0\mu\text{m}$ 、色材濃度8wt%の黒色トナー粒子Dを作製した。

【 0 0 5 1 】

— トナー粒子Eの作製 —

酸化チタンをカーボンブラック2部に代えた以外は、トナー粒子Aと同様の処方で、平均体積粒径 $8.0\mu\text{m}$ 、色材濃度2wt%のトナー粒子Eを作製した。

【 0 0 5 2 】

— トナー粒子Fの作製 —

酸化チタンをカーボンブラック20部に代えた以外は、トナー粒子Aと同様の処方で、平均体積粒径 $8.0\mu\text{m}$ 、色材濃度20wt%のトナー粒子Fを作製した。

【 0 0 5 3 】

— 疎水性酸化チタン微粒子Aの作製 —

まず、イルメナイトを鉱石として用い、硫酸に溶解させ鉄粉を分離し、 $\text{TiO SO}_4$ を加水分解する湿式沈降法を用いて $\text{TiO(OH)}_2$ を製造した。なお、 $\text{TiO(OH)}_2$ の製造の過程で、加水分解と核生成のための分散調整及び水洗を行った。



次に、水1000ml中に得られた $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を100部分散し、これにイソブチルトリメトキシシラン20部を室温で攪拌しながら滴下した。次いで、これをろ過し、水洗を繰り返した。そして、イソブチルトリメトキシシランで表面疎水化处理された酸化チタンを150℃で乾燥し、BET比表面積が $120\text{ m}^2/\text{g}$ であり、比重が3.4である疎水性酸化チタン微粒子Aを調製した。

## 【0054】

## —疎水性酸化チタン微粒子Bの作製—

疎水性酸化チタン微粒子Aの調製において、シソブチルトリメトキシシラン量を10部に代えた以外は、前記疎水性酸化チタン微粒子Aの調製と同様にして行い、BET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ であり、比重が3.5である疎水性酸化チタン微粒子Bを調製した。

## 【0055】

## —疎水性酸化チタン微粒子Cの作製—

疎水性酸化チタン微粒子Aの調製において、イソブチルトリメトキシシラン量を30部に代え180℃で乾燥しBET比表面積が $32\text{ m}^2/\text{g}$ であり、比重が3.2である疎水性酸化チタン微粒子Cを調製した。

## 【0056】

## —疎水性酸化チタン微粒子Dの作製—

水1000ml中に得られた $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を100部分散し、これにメチルトリメトキシシラン25部を室温で攪拌しながら滴下した。次いで、これをろ過し、水洗を繰り返した。そして、メチルトリメトキシシランで表面疎水化处理された酸化チタンを180℃で乾燥し、BET比表面積が $280\text{ m}^2/\text{g}$ であり、比重が3.3である疎水性酸化チタン微粒子Dを調製した。

## 【0057】

## —疎水性酸化チタン微粒子Eの作製—

ルチル型酸化チタンにイソブチルトリメトキシシラン量を10部を乾式処理しBET比表面積が $110\text{ m}^2/\text{g}$ であり、比重が4.2である疎水性酸化チタン微粒子Eを調製した。

## 【0058】

—疎水性二酸化ケイ素微粒子F—

疎水性二酸化ケイ素微粒子Fとして、(株)日本アエロジェル製「RX200」(BET比表面積が $140\text{ m}^2/\text{g}$ であり、比重が2.2)を用いた。

【0059】

—キャリアAの作製—

フェライト粒子(電気抵抗 $1 \times 10^8 \Omega$ ) . . . . . 100部

トルエン . . . . . 14部

パーフルオロオクチルエチルアクリレート/メチルメタクリレート共重合体(共重合比40:60 Mw=5万) . . . . . 1.6部

カーボンプラック(VXC-72;キャボット社製) . . . . . 0.12部

架橋メラミン樹脂(平均粒径;  $0.3\text{ m}\mu\text{m}$ ) . . . . . 0.3部

【0060】

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで分散し、被覆膜形成用液を調整し、この被覆膜形成用液とフェライト粒子とを真空脱気型ニーダーに入れ、60℃で30分間攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、該フェライト粒子表面上に被覆膜を形成して、キャリアAを作製した。

被覆膜における樹脂として用いたパーフルオロオクチルエチルアクリレート/メチルメタクリレート共重合体にはカーボンプラック粒子及び架橋メチルメタクリレート樹脂粒子をトルエンにて希釈してサンドミルで分散しておいたため、得られたキャリアにおける被覆膜には、カーボンプラック及び架橋メラミン樹脂粒子が均一に分散されていた。

【0061】

—キャリアBの作製—

被覆膜における樹脂として用いたパーフルオロオクチルエチルアクリレート/メチルメタクリレート共重合体をシリコーン樹脂に代えた以外は、キャリアAと同様の処方でキャリアBを作製した。

【0062】

以下、作製した、トナー粒子、外添剤(微粒子)、キャリアの一覧を示す。

【0063】

【表 1】

トナー粒子一覧

トナー粒子 (色)	体積平均粒子径	4 $\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子個数 /16 $\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子体積	顔料	
			種類	濃度
A(白色)	8.0 $\mu\text{m}$	10%/0.1%	酸化チタン:CR60	35wt%
B(白色)	8.0 $\mu\text{m}$	8%/0.1%	酸化チタン:CR60	15wt%
C(白色)	8.0 $\mu\text{m}$	9%/0.1%	酸化チタン:CR60	60wt%
D(黒色)	8.0 $\mu\text{m}$	12%/0.4%	カーボンブラック:#25	8wt%
E(黒色)	8.0 $\mu\text{m}$	10%/0.4%	カーボンブラック:#25	2wt%
F(黒色)	8.0 $\mu\text{m}$	12%/0.4%	カーボンブラック:#25	20wt%

【0064】

【表 2】

外添剤(微粒子)一覧

微粒子	種類	BET 比表面積	比重
A	疎水性チタン酸化物	120 $\text{m}^2/\text{g}$	3.4
B	疎水性チタン酸化物	100 $\text{m}^2/\text{g}$	3.5
C	疎水性チタン酸化物	32 $\text{m}^2/\text{g}$	3.2
D	疎水性チタン酸化物	280 $\text{m}^2/\text{g}$	3.3
E	疎水性チタン酸化物	110 $\text{m}^2/\text{g}$	4.2
F	疎水性二酸化ケイ素	140 $\text{m}^2/\text{g}$	2.2

【0065】

【表 3】

キャリア一覧

キャリア	被覆膜		芯材電気抵抗( $\Omega$ )
	樹脂種	粒子	
A	ヘーフルオロオクチルエチルアクリレート/ メチルメタクリレート共重合体	カーボンブラック 架橋メラミン樹脂粒子	$1 \times 10^8$
B	シリコン樹脂	カーボンブラック 架橋メラミン樹脂粒子	$1 \times 10^8$

【0066】

(実施例 1~4 / 比較例 1~4)

表 4 に従って、各白色トナー粒子 100 部と外添剤として各微粒子 0.6 部とをヘンシェルミキサーにより混合して、それぞれ白色トナーを作製した。さらに、表 4 に従って、各トナー 6 部と、キャリア 94 部とを混合し、白色現像剤を作

製した。

【0067】

【表4】

トナー(トナー粒子、外添剤)、キャリア組み合わせ一覧

	白色現像剤		
	白色トナー		キャリア
	トナー粒子	外添剤	
実施例1	A	A	B
実施例2	A	B	B
実施例3	A	F	A
実施例4	A	E	B
比較例1	B	A	B
比較例2	C	A	B
比較例3	A	C	B
比較例4	A	D	B

【0068】

(評価)

得られた白色トナー又は白色現像剤を用いて以下に示す評価を行った。コピーテストは、得られた現像剤を現像剤ユニットに収容し、電子写真複写機(「Color DocuTech 60」富士ゼロックス社製)により行った。結果を表5に示す。

【0069】

—隠蔽性の評価—

フルカラーOHPフィルム(富士ゼロックス(株)製)にTMA 0.7 mg/cm<sup>2</sup>になるようにコピーテストを行い、得られサンプル画像の透過率を反射・透過率計HR100(株)村上色彩技術研究所製により測定し、次式により透過濃度を求め、以下に示す評価基準に従って隠蔽性を評価した。

・隠蔽性(透過濃度) =  $\text{Log}(1/\text{全透過率})$

・評価基準: 白0.25以上、黒1.30以上を○にした。左記数値未満のものを×とした。

【0070】

—帯電量の評価—

得られたトナーをブローオフ測定器により 23℃60%RH 条件下で測定した。

## 【0071】

## —画質の評価—

初期画像と 10 万枚複写（コピーテスト）後の画質とを次に示すように評価した。初期画質については、濃度階調のあるチャートのコピーテストを行い、その階調性、濃度の均一性、エッジ効果の有無を目視で評価した。一方、10 万枚複写後の画質については、粒状性、階調性／擬似輪郭、濃度再現性、その他の画質欠陥の観点で評価した。

## 【0072】

【表 5】

評価結果一覧

	隠蔽性 (透過濃度)	帯電量(μC/g)		画質	
		初期	10 万枚後	初期	10 万枚後
実施例 1	○	-31.2	-29.4	問題なし	問題なし
実施例 2	○	-28.9	-26.7	問題なし	問題なし
実施例 3	○	-42.1	-36.6	問題なし	問題なし
実施例 4	○	-24.6	-22.1	問題なし	問題なし
比較例 1	×	-32.3	-30.1	問題なし	問題なし
比較例 2	○	-18.2	-10.5	*1,*2	-
比較例 3	○	-17.6	-15.5	*2	-
比較例 4	○	-58.0	-52.5	*1,*4	-

\*1:背景部のガリ

\*2:画像白抜け/キャリア飛散

\*3:エッジ効果/擬似輪郭等の画質欠陥

\*4:現像不良による濃度不足

## 【0073】

(実施例 5～6／比較例 5～7)

表 6 に従って、各トナー粒子 100 部と各外添剤として各微粒子 0.6 部とをヘンシェルミキサーにより混合して、それぞれ白トナーを作製した。さらに、表 6 に従って、各トナー 6 部と、各キャリア 94 部とを混合し白現像剤を作製した。一方、同様に、表 6 に従って、各黒色トナー粒子 100 部と各外添剤として各微粒子 0.6 部とをヘンシェルミキサーにより混合して、それぞれ黒色トナーを

作製した。さらに、表6に従って、各トナー6部と、各キャリア94部とを混合し黒色現像剤を作製した。

【0074】

【表6】

トナー(トナー粒子、外添剤)、キャリア組み合わせ一覧

	白色現像剤			黒色現像剤		
	白色トナー		キャリア	黒色トナー		キャリア
	トナー粒子	外添剤		トナー粒子	外添剤	
実施例5	A	A	B	D	A	B
実施例6	A	B	B	D	E	B
比較例5	B	A	B	E	A	B
比較例6	C	A	B	F	F	A
比較例7	B	C	A	E	C	D

【0075】

(評価)

得られた白色現像剤及び黒色現像剤を現像剤ユニットに収容し、電子写真複写機(「Color DocuTech 60」富士ゼロックス社製)により行い、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表7に示す。

【0076】

【表 7】

評価結果一覧

	隠蔽性 (透過濃度)	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )(白/黒)		画質	
		初期	10万枚後	初期	10万枚後
実施例5	○	-31.2/ -28.9	-29.4/ -26.2	問題なし	問題なし
実施例6	○	-28.9/ -25.4	-26.7/ -24.0	問題なし	問題なし
比較例5	×	-32.3/ -42.1	-30.1/ -38.7	問題なし	問題なし
比較例6	○	-18.2/ -15.2	-10.5/ -11.8	*1,*2	-
比較例7	×	-20.5/ -18.2	-18.2/ -15.0	*1(白) *3(黒)	-

\*1:背景部のガリ

\*2:画像白抜け/キャリア飛散

\*3:エッジ効果/擬似輪郭等の画質欠陥

\*4:現像不良による濃度不足

【0077】

## 【発明の効果】

以上、本発明によれば、高濃度、高い隠蔽性を有しつつ、画像欠陥が生じ難い静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、静電荷像現像剤ユニット、及び画像形成方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高濃度、高い隠蔽性を有しつつ、画像欠陥が生じ難い静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、静電荷像現像剤ユニット、及び画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 体積平均粒径が $1.4\ \mu\text{m}$ 以下、色材濃度が $20\sim 50\ \text{wt}\%$ である白色トナー粒子と、BET比表面積が $40\sim 250\ \text{m}^2/\text{g}$ である疎水性チタン酸化物微粒子を含む外添剤とを含有し、トナーの帯電量の絶対値が $20\sim 50\ \mu\text{C}/\text{g}$ である静電荷像現像用トナー、又は、体積平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、色材濃度が $20\sim 50\ \text{wt}\%$ である白色トナー粒子を含むトナーと、フッ素系樹脂を含む被覆樹脂で表面が被覆されたキャリアと、を含有してなる静電荷像現像剤である。

【選択図】 なし



特2001-119749

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005496]

1. 変更年月日 1996年 5月29日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区赤坂二丁目17番22号

氏 名 富士ゼロックス株式会社